

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-000809

(43)Date of publication of application : 07.01.2000

(51)Int.Cl.

B28B 3/26

B01J 35/04

B32B 3/12

(21)Application number : 10-171108

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 18.06.1998

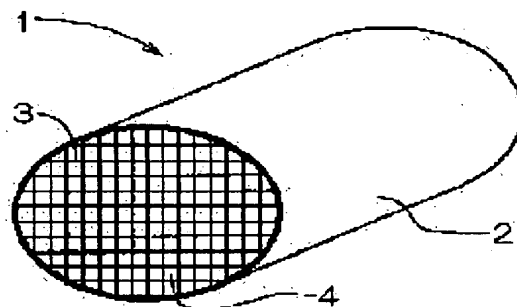
(72)Inventor : IKEJIMA KOICHI
ICHIKAWA YUKITO

(54) THIN-WALLED HONEYCOMB STRUCTURAL BODY AND REINFORCING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin-walled honeycomb structural body in which the partition of a cell is thin and the honeycomb structural body is lightweight and pressure loss is small and also the outer peripheral part is reinforced so as not to be broken at time of manufacture and handling and the same is suitably used as a catalyst carrier for purifying exhaust gas of an automobile and to provide a reinforcing method thereof.

SOLUTION: The thin-walled honeycomb structural body 1 consists of an outer peripheral wall 2, many partitions 3 arranged in the inside of the outer peripheral wall 2 and many cell-passages 4 constituted of the partitions 3. The whole outer peripheral wall of the thin-walled honeycomb structural body 1 or a part of the outer peripheral part existing in a range within constant distance from the end face of at least the thin-walled honeycomb structural body 1 is reinforced by material which is dissipated or scattered at high temperature.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3394449

[Date of registration]

31.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The thin wall honeycomb structure object which be a honeycomb structure object which have a peripheral wall , the septum of a large number arrange inside the peripheral wall concerned , and the cel path of a large number which consisted of septa concerned , and be characterize by reinforce a part of periphery section the whole periphery section of the honeycomb structure object concerned , or in a range fixed at least from the end face of the honeycomb structure object concerned with the ingredient which disappear or disperse at an elevated temperature .

[Claim 2] The thin wall honeycomb structure object according to claim 1 characterized by being the organic system polymeric materials in which the charge of reinforcing materials concerned has high intensity or high elasticity.

[Claim 3] The thin wall honeycomb structure object according to claim 1 or 2 characterized by the thickness of the septum concerned being 0.13mm or less.

[Claim 4] A thin wall honeycomb structure object given in any 1 term of claims 1-3 to which the cross-section configuration of the cel path concerned is characterized by a triangle, the square, the rectangle, the hexagon, or the circular thing.

[Claim 5] A thin wall honeycomb structure object given in any 1 term of claims 1-4 characterized by the honeycomb structure object concerned consisting of at least one or more kinds of porosity ceramic ingredients chosen from cordierite, an alumina, a mullite, silicon nitride, silicon carbide, and a zirconia.

[Claim 6] The reinforcement approach of the thin wall honeycomb structure object which is the reinforcement approach of a thin wall honeycomb structure object of having a peripheral wall, the septum of a large number arranged inside the peripheral wall concerned, and the cel path of a large number which consisted of septa concerned, and is characterized by covering a part of periphery wall surface the whole periphery wall surface of the honeycomb structure object concerned, or in a range fixed at least from the end face of the honeycomb structure object concerned with organic system polymeric materials.

[Claim 7] The reinforcement approach of the thin wall honeycomb structure object according to claim 6 characterized by sinking organic system polymeric materials into a part of periphery wall surface the whole periphery wall surface of the honeycomb structure object concerned, or in a range fixed at least from the end face of the honeycomb structure object concerned, and/or covering and stiffening organic system polymeric materials on the periphery wall surface concerned.

[Claim 8] The reinforcement approach of the thin wall honeycomb structure object according to claim 6 or 7 characterized by pouring in organic system polymeric materials into the cel path near [which includes the cel of the outermost periphery of the honeycomb structure object concerned at least] the periphery section, and covering the cel path internal surface concerned, or being filled up in the cel path concerned, and making it harden.

[Claim 9] The reinforcement approach of the thin wall honeycomb structure object according to claim 6 characterized by packing a part of periphery wall surface the whole periphery wall surface of the honeycomb structure object concerned, or in a range fixed at least from the end face of the honeycomb structure object concerned on the tape fabricated by organic system polymeric materials.

[Claim 10] The reinforcement approach of the thin wall honeycomb structure object according to

claim 9 characterized by the tape concerned being the adhesive pressure sensitive adhesive which has elastic ability.

[Claim 11] The reinforcement approach of a thin wall honeycomb structure object given in any 1 term of claims 6-10 characterized by the organic system polymeric materials concerned being photoreaction nature ingredients of a photo-curing mold.

[Claim 12] The reinforcement approach of a thin wall honeycomb structure object given in any 1 term of claims 6-11 characterized by being after the desiccation process after extrusion molding or extrusion molding, and reinforcing the periphery section of the end face of the honeycomb structure object concerned by organic system polymeric materials in front of a baking process at least.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] A cel septum is thin, in more detail, this invention relates to the honeycomb structure object suitably used as catalyst support for motor exhaust purification, it is lightweight, its pressure loss is small, and it relates to the thin wall honeycomb structure object with which the periphery section of a honeycomb structure object was reinforced, and the mechanical strength was secured, and its reinforcement approach so that it moreover may not damage at the time of manufacture and handling.

[0002]

[Description of the Prior Art] For the catalyst for motor exhaust purification (henceforth an "emission-gas-purification catalyst"), from the former The honeycomb structure object made from a ceramic which has the cel path of a large number which consist of two or more septa, and has the structure where the peripheral wall was formed in the surroundings of it (it is hereafter called a "honeycomb structure object".) It uses as support, and this honeycomb structure object is coated with a gamma alumina layer, and what supported the noble-metals component which is a catalyst component is used into the pore of a gamma alumina layer.

[0003] Generally, when it mainly calcinates, using the ingredient used as cordierite, using the mouthpiece with which the grid-like slit was formed, a honeycomb structure object mainly fabricates the honeycomb section and a peripheral wall in one by extrusion molding, and, specifically, subsequently, is produced by drying and calcinating. And the acquired honeycomb structure object coats many cel path internal surfaces with a gamma alumina layer, is sent in the pore of a gamma alumina layer at a catalyst chemically-modified [which makes noble-metals components, such as platinum which is a catalyst component, a rhodium and vanadium, support] degree, can be burned on a honeycomb structure object in a catalyst at the temperature around 600 degrees C here, and is made into an emission-gas-purification catalyst. Furthermore, the produced emission-gas-purification catalyst is stored through a cushioning material in a metal container, an exhaust pipe, welding, or a suspension join will connect, and the metal vessel (converter) will be included in an automobile etc.

[0004] By the way, it is in the inclination for emission control to be tightened up from consideration of an environmental problem every year, especially in advanced nations in recent years, and the emission-gas-purification catalyst is asked for improvement in the purification engine performance that it should correspond to this. On the other hand, from the field of engine development, orientation of low fuel consumption and a high increase in power is shown notably, and an emission-gas-purification catalyst is increasingly asked also for reduction of a pressure loss that it should correspond to such a situation.

[0005] Then, extending cel path area, raising permeability and reducing a pressure loss, if it is in an emission-gas-purification catalyst in order to solve such a problem without being making septum thickness of a honeycomb structure object thin, and reducing the number of cels, moreover the emission-gas-purification catalyst itself was lightweight-ized, heat capacity was reduced, and the motion which raises the purification engine performance at the time of warming up has become strong. Although the honeycomb structure object 0.15mm or more had septum thickness conventionally in use, specifically, recently, the honeycomb structure object 0.13mm or less 0.11

moremm or less formed into the thin wall is becoming in use.

[0006] However, when the septum of a honeycomb structure object was formed into the thin wall, and grasping in a converter container or containing at the time of conveyance at the time of manufacture of a honeycomb structure object, and handling since the structure reinforcement in the periphery section of a honeycomb structure object falls inevitably especially, the fault that the periphery edge (henceforth a "corner") of a honeycomb structure object suffers a loss especially came to occur. this is because the occurrence frequency of the thing which had not become a problem especially since the occurrence frequency was very low and which was not boiled too much of a deficit began to increase rapidly by thin wall-ization of a septum, although it tended to be missing especially when external force is added shockingly at the time of conveyance etc. and there was generating of a deficit in the case of the thick septum thickness from the former, since a ceramic ingredient was a brittle material essentially.

[0007] Furthermore, like before, since there was thickness of a peripheral wall at least 0.3mm or more when septum thickness was as thick as 0.15mm or more, the reinforcement of the periphery section could secure to some extent, and had not produced especially the problem, but the problem a septum becomes easy to transform at the time of extrusion molding came to arise notably as septum thickness became thin. It is especially tended near the peripheral wall of the periphery section to generate many deformation of this septum. This has the biggest cause in the balance of a raw material flow the honeycomb section and near the peripheral wall collapsing, and uniform extrusion molding becoming impossible, when it is going to make a peripheral wall thicker than an inside septum, in order to secure the reinforcement of the periphery section.

[0008] Since it uses what mixed and kneaded the water of a raw material, and a binder in carrying out extrusion molding with ceramic ingredients, such as not only cordierite but an alumina, a mullite, silicon nitride, silicon carbide, a zirconia, etc., the completely same phenomenon arises about deformation of the septum of the honeycomb structure object in an extrusion-molding process. Moreover, since deformation of a septum is the causes with the main buckling by compression load, a problem with the cel configuration same not only about a square but a rectangle, a triangle, and a hexagon occurs.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, as an approach of solving the various problems produced by thin wall-ization of the septum of a honeycomb structure object, first, it was possible [it], since balance of a raw material flow at the time of shaping was improved to make it thin 0.1mm from 0.3mm in order to bring peripheral-wall thickness close to septum thickness. However, there is a problem which runs short of the reinforcement of the periphery section absolutely in this case. That is, if peripheral-wall thickness is too thin, it will destroy from a peripheral wall with rigid lack of a peripheral wall. Moreover, at least 0.1mm or more, if it only stores in a container with uniform and static external pressure, if there is 0.15mm or more of peripheral-wall thickness desirably, by peripheral-wall thickness of this level, the problem that external pressure, such as an impact at the time of honeycomb structure object conveyance, cannot be borne has it to being enough.

[0010] On the other hand, when thickening peripheral-wall thickness, it was thought that-izing could be carried out [high intensity] to peripheral-wall planar pressure, but when the cel configuration manufactured the sample which thickened peripheral-wall thickness with 0.4mm or more and actually carried out the AISO static strength test with the square with the nature honeycomb structure object of cordierite with a septum thickness of 0.11mm, the inclination for reinforcement not to improve but to fall conversely appeared. And with the Plastic solid immediately after extrusion molding, deformation of the septum (rib) of a periphery cel was large, and it became clear that it was in the inclination whose amount of the septum which deformed also increases as peripheral-wall thickness was thickened, when the cause whose AISO static reinforcement does not improve was investigated, even if it only thickened peripheral-wall thickness.

[0011] Since the raw material flow rate of this which passes along the slit which forms a peripheral wall would increase if peripheral-wall thickness is thickened in case a raw material passes the slit of a mouthpiece at the time of extrusion molding, it was because the septum of a periphery cel is dragged in the direction of a peripheral wall or the septum of the internal honeycomb structure

section is pushed on a peripheral wall, and remarkable-ization of the imbalance of the raw material flow in a peripheral wall and the raw material flow in a septum was the cause. Moreover, it was considered the factor also with becoming easy to carry out buckling distortion because the septum itself became thin, and big a peripheral wall and a periphery section septum also deforming by the self-weight of a honeycomb structure object then, although it thinks with a fixture that it is also at the periphery wall surface about a honeycomb structure object immediately after extrusion molding.

[0012] Here, if the septum inside a honeycomb structure object was fabricated by Masanao, when a pressure acts from a periphery wall surface, in a theory top, the interior of a honeycomb structure object serves as a compressive-stress place, and destruction of a honeycomb structure object will take place by compression of a septum. However, the septum near the periphery section is deforming, or when peripheral-wall thickness is extremely thin, bending stress, i.e., tensile stress, occurs to a septum in a part. Generally, in a ceramic ingredient, since the tensile strength is quite lower than 10 and compressive strength about 1/, when the ratio of tensile strength to compressive strength has deformation in a septum, it will break by reinforcement quite lower than usual.

[0013] On the other hand, even if it can quite thicken skillful ***** at the time of shaping, the problem that the honeycomb section which consists of a thin wall, and a thick peripheral wall have a large heat-capacity difference, and will originate in this and thermal shock nature will fall will arise.

[0014] Then, that the problem based on the difference in the extreme thickness of such the honeycomb section and a peripheral wall should be solved, the cel septum of the periphery section was made thicker than the interior, and peripheral-wall thickness was also thickened, the raw material flow balance at the time of extrusion molding was adjusted and fabricated, and the device which raises the pressure resistance of the shaft orientations of a honeycomb structure object was also devised. However, by this approach, skillful ***** is so difficult that a peripheral wall is thick since balance adjustment is very delicate in deformation of a septum. Moreover, since it was hard to avoid that thermal shock resistance falls since the periphery section makes it thick, the effect of own heat capacity of a peripheral wall also became large and the temperature gradient in the outside of periphery Kabeuchi expanded it and the increment in the amount of honeycomb structure weights was caused, the warming-up property of a catalyst was reduced and the pressure-loss top also had the problem of not being not much desirable.

[0015] Although examination has been made that the various troubles produced from the former with the formation of a thin wall of a septum should be solved, it has come [thus,] to solve a problem. Then, the artificer paid his attention to the approach of reinforcing the periphery section of a honeycomb structure object, especially a corner.

[0016] As the reinforcement approach of a honeycomb structure object, the approach of applying a ceramic system ingredient to a peripheral wall as reinforcing materials, and forming an enveloping layer for reinforcement of the periphery section, or filling up a periphery section cel with reinforcing materials is learned, without carrying out extrusion molding of the peripheral wall thickly by one by force. However, in this case, the thermal shock was reduced from the differential thermal expansion of reinforcing materials and a honeycomb structure object at the time of real use, or the crack entered by the enveloping layer, and omission of an enveloping layer were caused, or the enveloping layer itself carried out reaction shrinkage at the elevated temperature at the time of use, the crack occurred, and there was a fault, like a crack attains to even a honeycomb structure object.

[0017] On the other hand, although how to cover resin on a periphery section front face is also learned, this approach aims at preventing the catalyst support to a periphery wall surface, therefore is only what forms resin ingredients with the low reinforcement of itself, such as a water-repellent resin coat, for example, acetic-acid vinyl and fluororesin, or silicone system resin, in a periphery wall surface. Therefore, since it is not what meant reinforcement of the periphery section, a coat is also thin and no roles of reinforcement of the periphery section are played.

[0018]

[Means for Solving the Problem] The place which this invention is made in view of the trouble of the conventional technique mentioned above, and is made into the purpose is to offer the honeycomb structure object with which the periphery section of a honeycomb structure object was reinforced as well as having sufficient catalyst engine performance, and a mechanical strength and heat-resistant impact strength at the time of the use as an emission-gas-purification catalyst so that it might not

damage at the time of manufacture and handling. Namely, the septum of a large number which have been arranged inside a peripheral wall and the peripheral wall concerned according to this invention, It is the honeycomb structure object which has the cel path of a large number which consisted of septa concerned. Thin wall honeycomb structure object ** characterized by reinforcing a part of periphery section the whole periphery section of the honeycomb structure object concerned or in a range fixed at least from the end face of the honeycomb structure object concerned with the ingredient which disappears or disperses at an elevated temperature is offered.

[0019] In the thin wall honeycomb structure object of this this invention, the organic system polymeric materials which have high intensity or high elasticity as a charge of reinforcing materials are used suitably. Moreover, thickness of the septum of this honeycomb structure object is set to 0.13mm or less. And it is desirable a triangle, a square, a rectangle, a hexagon, or that the cross-section configuration of a cel path presupposes that it is circular. As an ingredient of a honeycomb structure object, at least one or more kinds of porosity ceramic ingredients chosen from cordierite, an alumina, a mullite, silicon nitride, silicon carbide, and a zirconia are used suitably.

[0020] Moreover, the peripheral wall which was mentioned above according to this invention and the septum of a large number arranged inside the peripheral wall concerned, It is the reinforcement approach of a thin wall honeycomb structure object of having the cel path of a large number which consisted of septa concerned. Reinforcement approach ** of the thin wall honeycomb structure object characterized by covering a part of periphery wall surface the whole periphery wall surface of the honeycomb structure object concerned or in a range fixed at least from the end face of the honeycomb structure object concerned with organic system polymeric materials is offered.

[0021] In the reinforcement approach of this thin wall honeycomb structure object, the method of sinking organic system polymeric materials into a part of periphery wall surface the whole periphery wall surface of a honeycomb structure object or in a range fixed at least from the end face of a honeycomb structure object, and/or covering and stiffening organic system polymeric materials on a periphery wall surface is used suitably. Moreover, it is also desirable to use the stiffened approach which pours in organic system polymeric materials into the cel path near [which includes the cel of the outermost periphery of this honeycomb structure object at least] the periphery section, and covers a cel path internal surface, or is filled up with in a cel path. Furthermore, a part of periphery wall surface in the whole periphery wall surface of a honeycomb structure object or a range fixed at least from the end face of a honeycomb structure object may be packed using the tape fabricated by organic system polymeric materials.

[0022] In addition, as a tape, the adhesive pressure sensitive adhesive which has elastic ability is used suitably, and, as for organic system polymeric materials, it is desirable that it is the photoreaction nature ingredient of a photo-curing mold. Moreover, when the periphery section of the end face of a honeycomb structure object is after the desiccation process after extrusion molding or extrusion molding and reinforces by such organic system polymeric materials before a baking process at least, productive efficiency can be raised and it is desirable.

[0023]

[Embodiment of the Invention] The thin wall honeycomb structure object (henceforth a "thin wall honeycomb") of this invention of the common honeycomb structure object known from the former, a fundamental configuration, and structure is the same, and as shown in the perspective view of drawing 1, it consists of cel paths 4 (cel 4) of a large number which consisted of a peripheral wall 2, a septum 3 of a large number arranged inside a peripheral wall 2, and a septum 3. Here, in drawing 1, although the configuration (cross-section configuration) of a cel 4 is a square, it can choose the thing of various configurations, such as a triangle, a rectangle, a hexagon, or a round shape.

[0024] As an ingredient which forms the thin wall honeycomb 1, at least one or more kinds of porosity ceramic ingredients chosen from cordierite, an alumina, a mullite, silicon nitride, silicon carbide, and a zirconia are used suitably, and an extrusion method is suitably used for the shaping. the advantage which shaping will tend to perform here if the whole including the periphery section considers as the thickness near homogeneity -- it is -- moreover, deformation of a septum 3 -- small - - ** -- there is also an advantage whose compression disruptive strength of the thin wall honeycomb 1 also improves by things. Furthermore, the thinner one of a heat-resistant impact top is [a peripheral wall 2] also desirable. However, in order to grasp the thin wall honeycomb 1 in a

converter container, the structure reinforcement of the peripheral wall 2 which can bear grasping planar pressure is required, and, for that purpose, the thickness of a peripheral wall 2 is desirably understood that 0.2mm or more is required at least 0.1mm or more from FEM numerical analysis on experience.

[0025] On the other hand, improvement in the reinforcement by catalyst-izing of the thin wall honeycomb 1 has also contributed to the pressure resistance within a converter container. That is, within the process after the thin wall honeycomb 1 fabricates the thin wall honeycomb 1 until it stores in a converter container, if catalyst-ization which covers gamma alumina on septum 3 front face of the thin wall honeycomb 1 is performed, since the structure reinforcement of the thin wall honeycomb 1 will improve, the periphery section should just be reinforced so that the thin wall honeycomb 1 may not be damaged. In addition, after being stored by the thin wall honeycomb 1 in a converter container, to it, it cannot be overemphasized that it is required that faults, such as breakage, should not be produced in an operating environment. Therefore, in the thin wall honeycomb 1 of this invention, thickness of a septum 3 is suitably set to 0.13mm or less from such a viewpoint.

[0026] In the thin wall honeycomb of the above viewpoints to this invention, a part of periphery wall surface, i.e., a corner, the whole periphery wall surface (outside surface of a peripheral wall 2) of a honeycomb structure object or in a range fixed at least from the end face of a honeycomb structure object is reinforced with the ingredient which disappears or disperses at elevated temperatures, such as organic system polymeric materials (henceforth "resin"). That is, especially, it is disappearance or scattering, for example, the resin 300 degrees C or less which evaporates and disperses at low temperature comparatively, at an elevated temperature, and the resin which does not reinforce the periphery section of a thin wall honeycomb with ingredients, such as a ceramic which has thermal resistance like before, but has high intensity or high elasticity, and the method of reinforcing the periphery section are effective.

[0027] Since the coat layer of the periphery section by such resin disperses in high temperature processing exceeding 500 degrees C in catalyst-izing, it does not exist during actual catalytic-converter use, and does not have ***** in a bad influence in any way, so that it may see also in the conventional technique between the processes from shaping of a thin wall honeycomb to catalyst-izing by this, while the periphery section is reinforced with the elastic layer of resin.

[0028] Moreover, since resin is adhesives, an elastomer, a rubber ingredient, etc., it has the description of hardening since liquefied, discovering suitable reinforcement or absorbing an impact by elastic ability. furthermore, since it has spread generally and widely, it is cheap, and acquisition is very easy, and, moreover, the construction approach is also easy and various -- it is suitable also in respect of mass-production nature and cost from a certain thing.

[0029] As the reinforcement approach of the periphery section of a concrete thin wall honeycomb, resin is sunk into the whole periphery wall surface or corner of a thin wall honeycomb, and/or the method of covering and stiffening resin on a periphery wall surface is mentioned. That is, resin permeates the interior from the front face of a peripheral wall, and the peripheral wall itself and a peripheral-wall front face are reinforced. As resin, elastomers, such as various adhesives, such as ultraviolet curing mold resin, such as elastic mold resin, such as heat-curing mold resin, such as epoxy system resin, and silicone system resin, and acrylic resin, and silicone, a rubber system ingredient, and an adhesive pressure sensitive adhesive are mentioned.

[0030] Since adhesive strength is strong and shearing force is high, heat-curing mold adhesives can be infiltrated into puncturing of the periphery section in the liquefied condition of low viscosity using capillarity, and the reinforcement of the periphery section can be raised by heating after that and making it harden. However, since heat-curing mold resin is generally inferior to shock resistance, when applying on the periphery wall surface of a thin wall honeycomb and protecting the periphery section as a glue line, it is desirable to blend fibers, such as thermoplastics or nitrile rubbers, such as nylon, a rubber ingredient like silicone, an elastic mold elastomer or a glass fiber, and a cellulose, and to improve shock resistance.

[0031] On the other hand, it is possible to use an elastic mold elastomer adhesives simple substance, it is various approaches, such as a spray coating cloth, brushing, and printing, and the mixed liquor which blended the curing agent with resin can be covered on the whole periphery wall surface of a thin wall honeycomb. Moreover, when shortening the setting time of resin and aiming at

improvement in productivity, the ultraviolet-rays hardening resin of acrylate or epoxy can be used. Also in this case, it is desirable to carry out to blend an elastic mold elastomer etc. and to improve shock resistance. In addition, naturally the effectiveness of making it not make a catalyst supporting to a periphery wall surface is also expectable by covering a periphery wall surface with resin to set on the conventional technique.

[0032] It is also desirable to use the approach of pouring in resin as the reinforcement approach of the periphery section of other thin wall honeycombs into the cel path near [which includes the cel of the outermost periphery of a thin wall honeycomb at least] the periphery section, and covering a cel path internal surface, or filling up with and stiffening resin in such a cel path. Also in this case, the resin used for the reinforcement approach mentioned above can be used.

[0033] Furthermore, the approach of packing the whole periphery wall surface or corner of a thin wall honeycomb as an approach of bending hardening processings, such as heating and an optical exposure, on the tape fabricated by organic system polymeric materials may be used. In this case, if the pressure sensitive adhesive which blended the plasticizer and the bulking agent with the rubber ingredient using adhesiveness can be used and it is fabricated in the shape of a tape, it is possible to cover with twisting around the periphery wall surface of a thin wall honeycomb easily, and it can also perform removing easily.

[0034] Now, although the periphery section of the usually calcinated thin wall honeycomb is reinforced as above-mentioned, in transporting and calcinating the Plastic solid or desiccation object of a thin wall honeycomb to the distant location, the danger of damage on the periphery section of the thin wall honeycomb of a under [migration] arises. For this reason, it is desirable to reinforce with the various resin which is after the desiccation process after extrusion molding or extrusion molding, and mentioned the corner of a thin wall honeycomb above before the baking process at least. Of course, it cannot be limited to the corner of a thin wall honeycomb, but the whole periphery wall surface may be reinforced, and productive efficiency can be raised in this way. It cannot be overemphasized that it is not that by which this invention is limited to the following examples hereafter although an example explains this invention to a detail further.

[0035]

[Example] Generally AISO static reinforcement and thermal shock resistance are demanded of the honeycomb structure object for the catalysts for emission gas purification (support) as an index which can bear a real operating environment as the structure in addition to the support engine performance of a catalyst, and the pressure loss engine performance. Although AISO static reinforcement is specified in automobile specification (JASO specification) M505-87 of the Society of Automotive Engineers of Japan issue as an index of external pressure-proof nature, it is not set especially about the index of the external pressure-proof nature at the time of handling and conveyance.

[0036] Then, in this example, as an index of the external pressure-proof nature of the honeycomb structure object at the time of handling and conveyance, while conveying the honeycomb structure object, we decided to use the Charpy impact test generally known well that the honeycomb structure object reinforcement to the impact when guessing or dropping on something should be evaluated. Since the impact breaking energy with which it subsequently swung down and the hammer was put in the Charpy impact test to the honeycomb structure outside-of-the-body peripheral wall side once flinging up a hammer, and it flung up with the return angle of the hammer which rebounded, and the difference of an angle was absorbed by the honeycomb structure object was shown, when a honeycomb structure outside-of-the-body peripheral wall side broke to a blow, in the exam, we decided to evaluate the impact breaking energy as honeycomb structure object reinforcement.

[0037] The reinforcement approach of the periphery section of a honeycomb structure object which has the various structures produced as an example of a comparison concerning the example and the conventional technique concerning this invention, and a form factor (a cel consistency, septum thickness, outer wall thickness) are shown in Table 1. Various kinds of samples which start the example and the example of a comparison with which the trial was presented here are the nature honeycomb structure objects of cordierite with a diameter [of 106mm], and a die length of 155mm which carried out extrusion molding of the kneading raw materials, such as talc, a kaolin, and an alumina, and were calcinated and acquired after desiccation.

[0038]

[Table 1]

	外周部強化方法	セル密度 cps	隔壁厚さ mm	外壁厚さ mm	衝撃破壊エネ ルギー kg-cm
比較例 1	外周部セル流路 10mm にセラミッ クを充填し再焼成	300	0.3	0.3	3.3
比較例 2	外周部及びセル流路 10mm の開気 孔内にセラミックを含浸し再焼成				3.8
比較例 3	強化なし				1.5
比較例 4	同上	400	0.13	0.3	0.9
比較例 5	同上	400	0.09	0.25	0.6
比較例 6	同上	900	0.05	0.2	0.5
比較例 7	外周部及びセル流路 10mm の開気 孔内にセラミックを含浸し再焼成	400	0.11	0.15	2.0
比較例 8	同上				2.5
実施例 1	外周部及びセル流路 10mm の開気 孔内に樹脂を含浸し硬化				2.2
実施例 2	同上	400	0.09	0.3	2.6
実施例 3	外周部に弾性樹脂を塗布し硬化			0.15	2.7
実施例 4	同上			0.3	3.3
実施例 5	外周部セルに樹脂を充填し硬化	600	0.06	0.15	2.8
実施例 6	同上			0.3	3.2
実施例 7	外周部に粘着性テープを貼付			0.15	2.9
実施例 8	同上	900	0.05	0.3	3.5
実施例 9	外周部に粘着性テープを貼付			0.15	2.1
実施例 10	同上			0.25	2.8
実施例 11	外周部に粘着性テープを貼付	900	0.05	0.15	2.2
実施例 12	同上			0.25	2.7
実施例 13	外周部に粘着性テープを貼付			0.15	1.9
実施例 14	同上			0.2	2.5

[0039] Although an example 1-2 infiltrates resin to a periphery wall surface The honeycomb structure object which masked the whole end-face surface on the tape is immersed from the end face to the width of face of about 10 mm extent into the mixed liquor which blended the polyamide curing agent with the epoxy resin base resin marketed, added the solvent and the plasticizer, and was moderately formed into low viscosity. After it infiltrated mixed liquor into puncturing of a honeycomb structure outside-of-the-body peripheral wall and the resin solution was covered to some extent by the peripheral-wall front face, a honeycomb structure object is pulled up, ***** of the resin solution adhering to a peripheral wall is wiped off, a honeycomb structure object is put in in an oven, it comes out and about 150 degrees C is produced by performing heat hardening processing for 30 minutes.

[0040] Moreover, although resin is applied to a periphery wall surface, an example 3-4 crosses the adhesives which blended nitrile rubber with the heat-curing mold phenol resin marketed to all the peripheries of a peripheral wall by width of face of about 10mm from the end face of a honeycomb structure object, after applying so that the glue line of 1-2mm thickness may be formed, within an oven, performs about 180 degrees C and heat hardening processing for 30 minutes, and produces a honeycomb structure object.

[0041] An example 5-6 is filled up with resin to a periphery section cel. Here, a polyamide curing agent is first blended with the epoxy resin base resin marketed, and the honeycomb structure object which left the cel in the outermost periphery of an end face, and masked the end face on the tape is immersed from the end face to width of face of about 10mm into the mixed liquor which added the solvent and the plasticizer and was moderately formed into low viscosity. Subsequently, mixed liquor was made to permeate into the cel of the periphery section of a honeycomb structure object, after the cel internal surface was filled up with resin mixed liquor, the honeycomb structure object was pulled up, ***** of the mixed liquor adhering to a periphery wall surface was wiped off, the honeycomb structure object was put in in the oven, and it produced by performing about 150 degrees C and heat hardening processing for 30 minutes.

[0042] Examples 7-14 stick a tape to a periphery wall surface. Here, the rubber system pressure sensitive adhesive was applied to one side of a thin sheet, and the adhesive tape fabricated by 1-2mm

thickness was cut to 10mm of ****, and it twisted, pressing a tape against a periphery wall surface from the end face of a honeycomb structure object at the peripheral wall in width of face of about 10mm, and stuck.

[0043] On the other hand, for the examples 1-3 of a comparison, the ceramic was further filled up with and re-calcinated about the example 1 of a comparison at the cel path of the periphery section using the honeycomb structure object with thick septum thickness, and we sank in and re-calcinated the ceramic on the wall surface of the cel of the periphery section about the example 2 of a comparison, and decided not to reinforce at all about the example 3 of a comparison. The periphery section is not reinforced although the examples 4-6 of a comparison are thin wall honeycombs. Moreover, what sank in and re-calcinated the ceramic on the wall surface of the cel of the periphery section was used, using a thin wall honeycomb as an example 7-8 of a comparison.

[0044] The account of the average of the test result is carried out to Table 1. A comparison of the test result of an example and the example of a comparison checked that the structure reinforcement (periphery section impact strength) of the honeycomb structure object concerning an example was in the honeycomb structure object applied to the conventional technique in which septum thickness is thick as shown in the examples 1 and 2 of a comparison, and equivalent level. moreover, what reinforced the periphery section of this invention is markedly boiled as compared with the examples 4-7 of a comparison which did not reinforce the periphery section, and the example 8-9 of a comparison which reinforced the periphery section with the ceramic, and has high breaking energy, namely, it was shown that disruptive strength is large.

[0045]

[Effect of the Invention] According to the thin wall honeycomb and its reinforcement approach of this invention an above-mentioned passage, since the difference of the thickness of the honeycomb section and a peripheral wall is small, shaping is easy, and moreover, since the periphery section is reinforced, it becomes possible to reduce generating of the deficit by handling or conveyance remarkably. And since the thickness of a septum is thin when it uses as support for motor exhaust purification catalysts, a pressure loss is small, and since the heat capacity of a catalyst is moreover reduced, the outstanding effectiveness that the purification engine performance at the time of warming up improves is done so.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the perspective view showing 1 operation gestalt of a thin wall honeycomb structure object.

[Description of Notations]

1 [-- Cel path (cel).] -- A thin wall honeycomb structure object, 2 -- A peripheral wall, 3 -- A septum, 4

[Translation done.]

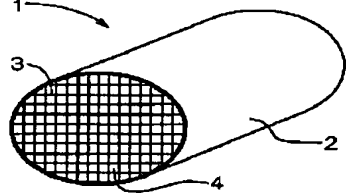
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-809

(P2000-809A)

(43)公開日 平成12年1月7日(2000.1.7)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
B 2 8 B 3/26		B 2 8 B 3/26	A 4 F 1 0 0
B 0 1 J 35/04	3 0 1	B 0 1 J 35/04	3 0 1 F 4 G 0 5 4
B 3 2 B 3/12		B 3 2 B 3/12	B 4 G 0 6 9

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-171108

(22)出願日 平成10年6月18日(1998.6.18)

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者 池島 幸一

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72)発明者 市川 結輝人

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74)代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

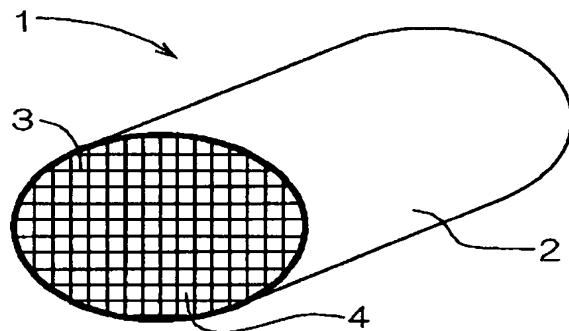
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 薄壁ハニカム構造体およびその補強方法

(57)【要約】

【課題】 セル隔壁が薄く、軽量で圧損が小さく、しかも製造時や取り扱い時に破損しないように外周部が補強された、特に自動車排気ガス浄化用触媒担体として好適に使用される薄壁ハニカム構造体およびその補強方法を提供する。

【解決手段】 外周壁2と、外周壁2の内側に配置された多数の隔壁3と、隔壁3から構成された多数のセル通路4とを有する薄壁ハニカム構造体1である。薄壁ハニカム構造体1の外周部全体、または少なくとも薄壁ハニカム構造体1の端面から一定の距離範囲内にある外周部の一部を、高温で消失あるいは飛散する材料により補強した。



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 外周壁と、当該外周壁の内側に配置された多数の隔壁と、当該隔壁から構成された多数のセル通路とを有するハニカム構造体であって、当該ハニカム構造体の外周部全体、または少なくとも当該ハニカム構造体の端面から一定の距離範囲内にある外周部の一部を、高温で消失あるいは飛散する材料により補強したことを特徴とする薄壁ハニカム構造体。

【請求項 2】 当該補強材料が高強度もしくは高弾性を有する有機系高分子材料であることを特徴とする請求項 1 記載の薄壁ハニカム構造体。

【請求項 3】 当該隔壁の厚さが 0.13 mm 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の薄壁ハニカム構造体。

【請求項 4】 当該セル通路の断面形状が三角形、正方形、長方形、六角形、または円形であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の薄壁ハニカム構造体。

【請求項 5】 当該ハニカム構造体が、コーゼライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、炭化珪素、ジルコニアから選ばれた少なくとも 1 種類以上の多孔質セラミック材料からなることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載の薄壁ハニカム構造体。

【請求項 6】 外周壁と、当該外周壁の内側に配置された多数の隔壁と、当該隔壁から構成された多数のセル通路とを有する薄壁ハニカム構造体の補強方法であって、当該ハニカム構造体の外周壁面全体または少なくとも当該ハニカム構造体の端面から一定の距離範囲内にある外周壁面の一部を、有機系高分子材料で被覆することを特徴とする薄壁ハニカム構造体の補強方法。

【請求項 7】 当該ハニカム構造体の外周壁面全体、または少なくとも当該ハニカム構造体の端面から一定の距離範囲内にある外周壁面の一部に、有機系高分子材料を含浸し、および／または当該外周壁面上に有機系高分子材料を被覆して硬化させることを特徴とする請求項 6 記載の薄壁ハニカム構造体の補強方法。

【請求項 8】 少なくとも当該ハニカム構造体の最外周部のセルを含めた外周部付近のセル通路内に有機系高分子材料を注入し、当該セル通路内表面を被覆し、あるいは当該セル通路内に充填して硬化させることを特徴とする請求項 6 または 7 記載の薄壁ハニカム構造体の補強方法。

【請求項 9】 当該ハニカム構造体の外周壁面全体、または少なくとも当該ハニカム構造体の端面から一定の距離範囲内にある外周壁面の一部を、有機系高分子材料で成形されたテープで包装することを特徴とする請求項 6 記載の薄壁ハニカム構造体の補強方法。

【請求項 10】 当該テープが弾性能を有する粘着性感圧接着剤であることを特徴とする請求項 9 記載の薄壁ハニカム構造体の補強方法。

2

【請求項 11】 当該有機系高分子材料が光硬化型の光反応性材料であることを特徴とする請求項 6～10 のいずれか一項に記載の薄壁ハニカム構造体の補強方法。

【請求項 12】 少なくとも当該ハニカム構造体の端面の外周部を、押出成形後または押出成形後の乾燥工程後であって焼成工程前に、有機系高分子材料により補強することを特徴とする請求項 6～11 のいずれか一項に記載の薄壁ハニカム構造体の補強方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車排気ガス浄化用触媒担体として好適に使用されるハニカム構造体に係り、さらに詳しくは、セル隔壁が薄く、軽量で圧損が小さく、しかも製造時や取り扱い時に破損しないようにハニカム構造体の外周部が補強されて機械的強度が確保された薄壁ハニカム構造体およびその補強方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から自動車排気ガス浄化用触媒（以下、「排ガス浄化触媒」という。）には、複数の隔壁から構成される多数のセル通路を有し、その周りに外周壁が形成された構造を有するセラミック製のハニカム構造体（以下、「ハニカム構造体」という。）を担体として用い、このハニカム構造体に、γアルミナ層をコーティングして、γアルミナ層の細孔内に触媒成分である貴金属成分等を担持したものが用いられている。

【0003】 具体的には、ハニカム構造体は、一般的に、主に焼成したときにコーゼライトとなる材料を用い、格子状のスリットが形成された口金を用いて、主に押出成形によりハニカム部と外周壁とを一体的に成形し、次いで、乾燥、焼成することで作製されている。そして、得られたハニカム構造体は、多数のセル通路内表面にγアルミナ層をコーティングして、γアルミナ層の細孔内に触媒成分である白金、ロジウム、バナジウムなどの貴金属成分を担持させる触媒化工程に送られ、ここでハニカム構造体に 600℃前後の温度で触媒が焼き付けられて排ガス浄化触媒とされる。さらに、作製された排ガス浄化触媒は、金属製容器内にクッション材を介して収められ、その金属容器（コンバータ）は排気管と溶接あるいはボルト締結等により接続されて、自動車等に組み込まれることとなる。

【0004】 ところで、近年、特に先進諸国において、環境問題への配慮から排ガス規制が年々強化される傾向にあり、これに対応すべく排ガス浄化触媒には浄化性能の向上が求められている。他方、エンジン開発の面からは、低燃費、高出力化の指向が顕著に示されており、このような状況に対応すべく排ガス浄化触媒には圧損の低減もまた求められるようになってきている。

【0005】 そこで、こうした問題を解決するために、排ガス浄化触媒にあっては、ハニカム構造体の隔壁

厚さを薄くすることで、セル数を減らすことなくセル通路面積を広げ、通気性を高めて圧損を低減しつつ、しかも排ガス浄化触媒自体を軽量化して熱容量を低減し、暖機時の浄化性能を向上させる動きが強まっている。具体的には、従来は隔壁厚さが0.15mm以上のハニカム構造体が主流であったが、最近では0.13mm以下さらには0.11mm以下の薄壁化されたハニカム構造体が主流になりつつある。

【0006】 しかし、ハニカム構造体の隔壁が薄壁化されると、特にハニカム構造体の外周部での構造強度が必然的に低下するため、ハニカム構造体の製造時や取り扱い時、搬送時において、あるいはコンバータ容器内に把持して収納する場合等に、特にハニカム構造体の外周端部（以下、「角部」という。）が欠損するという不具合が発生するようになった。これは、セラミック材料は本来的に脆性材料であるために、搬送時等の衝撃的に外力が加わる場合に特に欠け易く、従来からの厚い隔壁厚さの場合においても欠損の発生があったものの、その発生頻度が極めて低かったために特に問題となっていなかったに過ぎなかったものが、隔壁の薄壁化によって、欠損の発生頻度が急激に増え始めたことによるものである。

【0007】 さらに、従来のように隔壁厚さが0.15mm以上と厚い場合には、外周壁の厚さが少なくとも0.3mm以上はあったため、外周部の強度がある程度確保でき、特に問題は生じていなかったが、隔壁厚さが薄くなるにつれて、押出成形時に隔壁が変形し易くなる問題が顕著に生ずるようになった。この隔壁の変形は、特に外周部の外周壁付近で多く発生する傾向にある。これは、外周部の強度を確保するために、内側の隔壁よりも外周壁を厚くしようとすると、ハニカム部と外周壁近傍での原料流動のバランスが崩れて均一な押出成形ができなくなることにも最も大きな原因がある。

【0008】 コージェライトに限らず、アルミナ、ムライト、窒化珪素、炭化珪素、ジルコニア等のセラミック材料で押出成形する場合には、原料の水、バインダーを混ぜて混練したものをを使うので、押出成形工程におけるハニカム構造体の隔壁の変形については全く同じ現象が生ずる。また、隔壁の変形は圧縮加重による座屈が主な原因なので、セル形状が正方形に限らず、長方形、三角形、六角形についても同様な問題が発生する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、ハニカム構造体の隔壁の薄壁化によって生ずる種々の問題を解決する方法として、まず、成形時の原料流動のバランスを良くするため、外周壁厚さを隔壁厚さに近づけるべく、0.3mmから0.1mmへと薄くしていくことが考えられた。しかし、この場合には外周部の強度が絶対的に不足する問題がある。つまり、外周壁厚さが薄すぎると外周壁の剛性不足により外周壁から破壊する。また、外

周壁厚さは、均一で静的な外圧で容器内に収めるだけであれば、少なくとも0.1mm以上、望ましくは0.15mm以上あれば十分であるのに対し、この程度の外周壁厚さでは、ハニカム構造体搬送時の衝撃などの外圧に耐えることができないという問題がある。

【0010】 これに対し、外周壁厚さを厚くすれば外周壁面圧に対して高強度化できるとも考えられたが、実際にセル形状が正方形で、隔壁厚さ0.11mmのコーージェライト質ハニカム構造体で、外周壁厚さを0.4mm以上と厚くした試料を製作してアイソスタティック強度試験を実施したところ、強度は向上せず逆に低下する傾向が現れた。そして、単に外周壁厚さを厚くしてもアイソスタティック強度が向上しない原因を調査したところ、外周壁厚さを厚くするにしたがって、押出成形直後の成形体で外周セルの隔壁（リブ）の変形が大きく、また変形した隔壁の量も増えていく傾向にあることが判明した。

【0011】 これは、押出成形時に原料が口金のスリットを通過する際、外周壁厚さを厚くすると外周壁を形成するスリットを通る原料流量が増えるため、外周セルの隔壁が外周壁の方に引きずられたり、外周壁に内部のハニカム構造部の隔壁が押されたりしてしまうため、外周壁での原料流れと隔壁での原料流れのアンバランスの顕著化が原因であった。また、隔壁自体が薄くなったことで座屈変形し易くなったことや、押出成形直後には、ハニカム構造体をその外周壁面でもって治具で受け止めるが、そのときにハニカム構造体の自重で外周壁および外周部隔壁が変形することも大きな要因と考えられた。

【0012】 ここで、もしハニカム構造体内部の隔壁が真直に成形されていれば、外周壁面から圧力が作用した場合に、ハニカム構造体内部は理論上は圧縮応力場となり、ハニカム構造体の破壊は隔壁の圧縮によって起こることとなる。しかし、外周部付近の隔壁が変形していたり、外周壁厚さが極端に薄い場合には、個所で隔壁に曲げ応力すなわち引張応力が発生する。一般に、セラミックス材料では圧縮強度に対する引張強度の比がおおよそ1/10と、圧縮強度より引張強度の方がかなり低いため、隔壁に変形があると通常よりもかなり低い強度で破壊してしまうこととなる。

【0013】 他方、たとえ成形時に上手く外周壁をかなり厚くできたとしても、薄壁からなるハニカム部と肉厚の外周壁とは熱容量差が大きく、これに起因して熱衝撃性が低下してしまうといった問題が生じる。

【0014】 そこで、このようなハニカム部と外周壁との極端な厚さの違いに基づく問題を解決すべく、外周部のセル隔壁を内部よりも厚くし、かつ外周壁厚さも厚くして、押出成形時の原料流動バランスを調整して成形し、ハニカム構造体の軸方向の耐圧強度を高める工夫も考案された。しかし、この方法では、バランス調整が非

常に微妙なため、外周壁が厚い程、隔壁の変形を上手く抑える調整が困難である。また、外周部が肉厚化するので、外周壁自身の熱容量の影響も大きくなり、外周壁内外での温度差が拡大したため耐熱衝撃性が低下することが避け難く、また、ハニカム構造体重量の増加を招くので、触媒の暖機特性を低下させ、圧損上もあまり好ましくないという問題があった。

【0015】 このように従来から隔壁の薄壁化に伴って生ずる種々の問題点を解決すべく検討がなされてきたが、問題を解決するには至っていない。そこで、発明者は、ハニカム構造体の外周部、特に角部を補強する方法に着目した。

【0016】 ハニカム構造体の補強方法としては、無理に外周壁を一体で厚く押出成形することなく、外周部の補強のために補強材としてセラミック系材料を外周壁に塗布して被覆層を形成するか、あるいは外周部セルに補強材を充填する方法が知られている。しかし、この場合には、補強材とハニカム構造体との熱膨張差から実使用時に熱衝撃を低下させたり、被覆層で亀裂が入り被覆層の脱落を招くか、被覆層自身が使用時の高温で反応収縮して亀裂が発生し、ハニカム構造体にまで亀裂がおよぶなどの欠点があった。

【0017】 これに対し、樹脂を外周部表面に被覆する方法も知られているが、この方法は、外周壁面への触媒担持を防ぐことを目的としており、そのため、撥水性の樹脂皮膜、たとえば、酢酸ビニールやフッ素系樹脂、あるいはシリコン系樹脂等、それ自身の強度が低い樹脂材料を外周壁面に形成するだけのものである。したがって、外周部の補強を意図したものではないため、皮膜も薄く、また、外周部の補強の役割は何も果たさない。

【0018】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上述した従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、排ガス浄化触媒としての使用時には、十分な触媒性能や機械的強度および耐熱衝撃強度を有することはもちろん、製造時や取り扱い時に破損しないようにハニカム構造体の外周部が補強されたハニカム構造体を提供することにある。すなわち、本発明によれば、外周壁と、当該外周壁の内側に配置された多数の隔壁と、当該隔壁から構成された多数のセル通路とを有するハニカム構造体であって、当該ハニカム構造体の外周部全体、または少なくとも当該ハニカム構造体の端面から一定の距離範囲内にある外周部の一部を、高温で消失あるいは飛散する材料により補強したことを特徴とする薄壁ハニカム構造体、が提供される。

【0019】 この本発明の薄壁ハニカム構造体においては、補強材料として高強度もしくは高弾性を有する有機系高分子材料が好適に用いられる。また、このハニカム構造体の隔壁の厚さは、0.13mm以下とされる。そして、セル通路の断面形状は、三角形、正方形、長方

形、六角形、または円形とすることが好ましい。ハニカム構造体の材料としては、コーゼライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、炭化珪素、ジルコニアから選ばれた少なくとも1種類以上の多孔質セラミック材料が好適に用いられる。

【0020】 また、本発明によれば、上述した、外周壁と、当該外周壁の内側に配置された多数の隔壁と、当該隔壁から構成された多数のセル通路とを有する薄壁ハニカム構造体の補強方法であって、当該ハニカム構造体の外周壁面全体または少なくとも当該ハニカム構造体の端面から一定の距離範囲内にある外周壁面の一部を、有機系高分子材料で被覆することを特徴とする薄壁ハニカム構造体の補強方法、が提供される。

【0021】 この薄壁ハニカム構造体の補強方法においては、ハニカム構造体の外周壁面全体、または少なくともハニカム構造体の端面から一定の距離範囲内にある外周壁面の一部に、有機系高分子材料を含浸し、および/または外周壁面上に有機系高分子材料を被覆して硬化させる方法が好適に用いられる。また、少なくともこのハニカム構造体の最外周部のセルを含めた外周部付近のセル通路内に有機系高分子材料を注入して、セル通路内表面を被覆し、あるいはセル通路内に充填して硬化させる方法を用いることも好ましい。さらに、ハニカム構造体の外周壁面全体、または少なくともハニカム構造体の端面から一定の距離範囲内にある外周壁面の一部を、有機系高分子材料で成形されたテープを用いて包装してもよい。

【0022】 なお、テープとしては、弾性能を有する粘着性感圧接着剤が好適に用いられ、有機系高分子材料は、光硬化型の光反応性材料であることが好ましい。また、少なくともハニカム構造体の端面の外周部が、押出成形後または押出成形後の乾燥工程後であって焼成工程前に、このような有機系高分子材料により補強すると、生産効率を向上させることができ、好ましい。

【0023】

【発明の実施の形態】 本発明の薄壁ハニカム構造体（以下、「薄壁ハニカム」という。）は、従来から知られる一般的なハニカム構造体と基本的な形状および構造は同じであり、図1の斜視図に示されるように、外周壁2と外周壁2の内側に配置された多数の隔壁3と、隔壁3から構成された多数のセル通路4（セル4）とから構成される。ここで、図1においては、セル4の形状（断面形状）は、正方形であるが、その他に、三角形、長方形、六角形、または円形等の種々の形状のものを選択することができる。

【0024】 薄壁ハニカム1を形成する材料としては、コーゼライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、炭化珪素、ジルコニアから選ばれた少なくとも1種類以上の多孔質セラミック材料が好適に用いられ、その成形には押出成形法が好適に用いられる。ここで、外周部を

含めて全体が均一に近い厚さとする、成形が行いやすい利点があり、また、隔壁3の変形が小さくなることで薄壁ハニカム1の圧縮破壊強度も向上する利点もある。さらに、耐熱衝撃上も外周壁2は薄い方が好ましい。但し、コンバータ容器内に薄壁ハニカム1を把持するには、把持面圧に耐えうる外周壁2の構造強度が必要であり、そのためには、経験上、およびFEM数値解析から、外周壁2の厚さは少なくとも0.1mm以上、望ましくは0.2mm以上が必要であることが判っている。

【0025】 一方、コンバータ容器内での耐圧性には、薄壁ハニカム1の触媒化による強度の向上も寄与している。つまり、γアルミナを薄壁ハニカム1の隔壁3表面に被覆する触媒化が行われると、薄壁ハニカム1の構造強度が向上するので、薄壁ハニカム1は、薄壁ハニカム1を成形してからコンバータ容器内に収めるまでの工程内で、薄壁ハニカム1が損傷しないように、その外周部が補強されていればよいことになる。なお、薄壁ハニカム1には、コンバータ容器内に収められた後は、使用環境において破損等の不具合を生じないことが要求されることはいうまでもない。したがって、このような観点から、本発明の薄壁ハニカム1において、隔壁3の厚さは好適には0.13mm以下とされる。

【0026】 以上のような観点から、本発明の薄壁ハニカムにおいては、ハニカム構造体の外周壁面（外周壁2の外表面）全体、または少なくともハニカム構造体の端面から一定の距離範囲内にある外周壁面の一部、すなわち角部を、有機系高分子材料（以下、「樹脂」という。）等の高温で消失あるいは飛散する材料により補強する。つまり、従来のように耐熱性を有するセラミック等の材料で薄壁ハニカムの外周部を補強するのではなく、高強度あるいは高弾性を有する樹脂、特に、高温で消失あるいは飛散、たとえば300℃以下の比較的低温で蒸発、飛散する樹脂で、外周部を補強する方法が有効である。

【0027】 これにより、薄壁ハニカムの成形から触媒化までの工程間で、外周部が樹脂の弾性層で補強される一方、従来技術においても見られるように、このような樹脂による外周部の皮膜層は触媒化での500℃を超える高温処理において飛散してしまうので、実際の触媒コンバータ使用中には存在せず、何ら悪影響をおよぼさない。

【0028】 また、樹脂は、接着剤やエラストマー、ゴム材料などであるため、液状から硬化して適当な強度を発現したり、弾性能で衝撃を吸収するといった特徴を有する。さらに、一般にも広く普及しているため安価で、入手がきわめて容易であり、しかもその施工方法も容易かつ多種多様あることから、量産性、コストの面でも適している。

【0029】 具体的な薄壁ハニカムの外周部の補強方

法としては、薄壁ハニカムの外周壁面全体または角部に樹脂を含浸し、および／または外周壁面上において樹脂を被覆して硬化させる方法が挙げられる。すなわち、樹脂は、外周壁の表面からその内部へと浸透し、外周壁自体および外周壁表面が補強される。樹脂としては、エポキシ系樹脂等の熱硬化型樹脂、シリコン系樹脂等の弾性型樹脂、アクリル系樹脂等の紫外線硬化型樹脂等の各種接着剤、シリコンなどのエラストマー、ゴム系材料、粘着性感圧接着剤が挙げられる。

- 10 【0030】 熱硬化型接着剤は接着力が強くせん断力が高いので、低粘性の液状の状態で外周部の開孔内に毛细管現象を利用して含浸させ、その後に加熱して硬化させることで、外周部の強度を向上させることができる。しかし、熱硬化型樹脂は一般的に耐衝撃性に劣るため、薄壁ハニカムの外周壁面上に塗布して接着層として外周部を保護する場合には、ナイロンなどの熱可塑性樹脂あるいはニトリルゴムやシリコンのようなゴム材料や弾性型エラストマー、あるいはガラス繊維やセルローズなどの繊維質を配合して、耐衝撃性を改善することが好ましい。

- 20 【0031】 これに対し、弾性型エラストマー接着剤単体を用いることは可能であり、樹脂に硬化剤を配合した混合液をスプレー塗布、はけ塗り、印刷等の種々の方法で、薄壁ハニカムの外周壁面全体に被覆することができる。また、樹脂の硬化時間を短縮して生産性の向上を図る場合には、アクリレートやエポキシの紫外線硬化樹脂を利用することができる。この場合にも弾性型エラストマーを配合する等して耐衝撃性を改善することが好ましい。なお、樹脂で外周壁面を被覆することにより、従来技術においてもみられるように、外周壁面へ触媒を担持させないようにする効果も当然に期待できる。

- 30 【0032】 この他の薄壁ハニカムの外周部の補強方法としては、少なくとも薄壁ハニカムの最外周部のセルを含めた外周部付近のセル通路内に樹脂を注入して、セル通路内表面を被覆し、あるいはこのようなセル通路内に樹脂を充填して硬化させる方法を用いることも好ましい。この場合にも、前述した補強方法に使用される樹脂を用いることができる。

- 40 【0033】 さらに、加熱、光照射など硬化処理をしない方法として、薄壁ハニカムの外周壁面全体または角部を有機系高分子材料で成形されたテープで包装する方法を用いてもよい。この場合には、粘着性を利用したゴム材料に可塑剤や充填剤を配合した感圧接着剤が利用でき、テープ状に成形されたものであれば、薄壁ハニカムの外周壁面に巻き付けることで容易に被覆することが可能であり、また、剥がすことも容易に行うことができる。

- 50 【0034】 さて、上述の通り、通常は焼成された薄壁ハニカムの外周部を補強するが、薄壁ハニカムの成形体または乾燥体を、離れた場所まで移送して焼成する場

合には、移送中での薄壁ハニカムの外周部の損傷の危険性が生じる。このため、少なくとも薄壁ハニカムの角部を、押出成形後または押出成形後の乾燥工程後であって焼成工程前に、前述した種々の樹脂により補強することが好ましい。もちろん薄壁ハニカムの角部に限定されず、外周壁面全体を補強してもよく、こうして、生産効率を向上させることができる。以下、本発明をさらに実施例により詳細に説明するが、本発明が以下の実施例に限定されるものでないことはいうまでもない。

【0035】

【実施例】 排ガス浄化用触媒用のハニカム構造体（担体）には、触媒の担持性能、圧力損失性能以外に、構造体として実使用環境に耐え得る指標として、一般的に、アイソスタティック強度および耐熱衝撃性が要求されている。社団法人自動車技術会発行の自動車規格（JASO規格）M505-87には、耐外圧性の指標として、アイソスタティック強度が規定されているが、取り扱い時や搬送時の耐外圧性の指標については特に定められていない。

【0036】 そこで、本実施例においては、取り扱い時や搬送時のハニカム構造体の耐外圧性の指標として、*

* ハニカム構造体を搬送中に何かに当てたり、あるいは落としたりしたときの衝撃に対するハニカム構造体強度を評価すべく、一般的に良く知られているシャルピー衝撃試験を用いることとした。シャルピー衝撃試験では、ハンマーを一旦振り上げた後、次いで振り下ろしてハンマーをハニカム構造体外周壁面に当てて、跳ね返ったハンマーの戻り角と振り上げ角の差が、ハニカム構造体に吸収された衝撃破壊エネルギーを示すので、本試験においては、ハニカム構造体外周壁面が打撃で破壊したときに、その衝撃破壊エネルギーをハニカム構造体強度として評価することとした。

【0037】 表1に、本発明に係る実施例および従来技術に係る比較例として作製した種々の構造を有するハニカム構造体の外周部の補強方法と形状因子（セル密度、隔壁厚さ、外壁厚さ）を示す。ここで、試験に供した実施例および比較例に係る各種の試料は、タルク、カオリン、アルミナ等の混練原料を押出成形し、乾燥後に焼成して得られた直径106mm、長さ155mmのコーージェライト質ハニカム構造体である。

【0038】

【表1】

	外周部強化方法	セル密度 cpsi	隔壁厚さ mm	外壁厚さ mm	衝撃破壊エネルギー kg-cm
比較例1	外周部セル流路10mmにセラミックを充填し再焼成	300	0.3	0.3	3.3
比較例2	外周部及びセル流路10mmの開気孔内にセラミックを含浸し再焼成				3.8
比較例3	強化なし				1.5
比較例4	同上	400	0.13	0.3	0.9
比較例5	同上	400	0.09	0.25	0.6
比較例6	同上	900	0.05	0.2	0.5
比較例7	外周部及びセル流路10mmの開気孔内にセラミックを含浸し再焼成	400	0.11	0.15	2.0
比較例8	同上			0.3	2.5
実施例1	外周部及びセル流路10mmの開気孔内に樹脂を含浸し硬化			0.15	2.2
実施例2	同上			0.3	2.6
実施例3	外周部に弾性樹脂を塗布し硬化			0.15	2.7
実施例4	同上			0.3	3.3
実施例5	外周部セルに樹脂を充填し硬化			0.15	2.8
実施例6	同上			0.3	3.2
実施例7	外周部に粘着性テープを貼付	400	0.09	0.15	2.9
実施例8	同上			0.3	3.5
実施例9	外周部に粘着性テープを貼付			0.15	2.1
実施例10	同上			0.25	2.8
実施例11	外周部に粘着性テープを貼付	600	0.06	0.15	2.2
実施例12	同上			0.25	2.7
実施例13	外周部に粘着性テープを貼付	800	0.05	0.15	1.9
実施例14	同上			0.2	2.5

【0039】 実施例1・2は、外周壁面へ樹脂を含浸させたものであるが、市販されているエポキシ樹脂主剤にポリアミド硬化剤を配合し、溶剤や可塑剤を加えて適度に低粘性化した混合液中に、端面全面をテープでマスキングしたハニカム構造体をその端面から約10mm程度の幅まで浸漬して、ハニカム構造体外周壁の開気孔内に混合液を含浸させて、ある程度、外周壁表面に樹脂溶

液が被覆された後、ハニカム構造体を引き上げて、外周壁に付着した樹脂溶液の溜まりを拭き取り、ハニカム構造体を乾燥器内に入れて、約150℃、で30分間の加熱硬化処理を行い、作製したものである。

【0040】 また、実施例3・4は外周壁面へ樹脂を塗布したものであるが、市販されている熱硬化型フェノール樹脂とニトリルゴムを配合した接着剤を、ハニカム

構造体のその端面から約10mmの幅で外周壁の全外周にわたって、1～2mm厚さの接着層を形成するように塗布した後、ハニカム構造体を乾燥器内で約180℃、30分間の加熱硬化処理を行い作製したものである。

【0041】 実施例5・6は、外周部セルへ樹脂を充填したものである。ここではまず、市販されているエポキシ樹脂主剤にポリアミド硬化剤を配合し、溶剤や可塑剤を加えて適度に低粘性化した混合液中に、端面の最外周部にあるセルを残して端面をテープでマスキングしたハニカム構造体を、その端面から約10mm程度の幅まで浸漬する。次いで、ハニカム構造体の外周部のセル内に混合液を浸入させ、セル内表面に樹脂混合液が充填された後にハニカム構造体を引き上げて、外周壁面に付着した混合液の溜まりを拭き取り、ハニカム構造体を乾燥器内に入れて、約150℃、30分間の加熱硬化処理を行い、作製した。

【0042】 実施例7～14は、外周壁面へテープを貼付したものである。ここでは、薄いシートの片面にゴム系感圧接着剤を塗布し、1～2mm厚さに成形された粘着テープを幅約10mmに切断して、ハニカム構造体の端面から約10mm程度の幅内の外周壁に、テープを外周壁面に押し当てながら巻き付け、貼付した。

【0043】 これに対し、比較例1～3には隔壁厚さの厚いハニカム構造体を用い、さらに比較例1については外周部のセル通路にセラミックを充填して再焼成し、比較例2については外周部のセルの壁面にセラミックを含浸して再焼成し、比較例3については何ら補強を行わないこととした。比較例4～6は薄壁ハニカムであるが、外周部の補強を行っていない。また、比較例7・8*

*としては、薄壁ハニカムを用いて、その外周部のセルの壁面にセラミックを含浸して再焼成したものをを用いた。

【0044】 試験結果を表1に並記する。実施例と比較例との試験結果を比較してみると、実施例に係るハニカム構造体の構造体強度（外周部衝撃強度）は、比較例1、2に示されるように隔壁厚さの厚い従来技術に係るハニカム構造体と同等レベルにあることが確認された。また、本発明の外周部の補強を行ったものは、外周部の補強を行わなかった比較例4～7や、外周部をセラミックで補強した比較例8・9と比較して、格段に高い破壊エネルギーを有する、すなわち、破壊強度が大きいことが示された。

【0045】

【発明の効果】 上述の通り、本発明の薄壁ハニカムおよびその補強方法によれば、ハニカム部と外周壁との厚さの差が小さいために成形が容易であり、しかも、外周部が補強されているので、取り扱いや搬送による欠損の発生を著しく低減することが可能となる。そして、自動車排気ガス浄化触媒用担体として用いた場合には、隔壁の厚さが薄いために、圧損が小さく、しかも触媒の熱容量が低減されるので暖機時の浄化性能が向上する優れた効果を奏する。

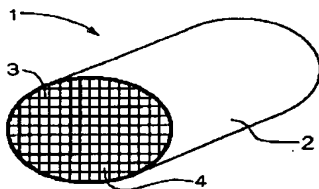
【図面の簡単な説明】

【図1】 薄壁ハニカム構造体の一実施形態を示す斜視図である。

【符号の説明】

1…薄壁ハニカム構造体、2…外周壁、3…隔壁、4…セル通路（セル）。

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AA19B AA27B AA33B AD03B
AD04B AD05B AK01C AR00B
AT00A BA03 BA07 BA10A
BA10B BA32 DA11 DC01B
DC03B DC04B DC21C GB31
JD16C JK01C JK07C JL01
JL05 YY00B
4G054 AA06 AB09 BD19
4G069 AA01 AA08 BA01A BA01B
BA01C BA05A BA05B BA05C
BA13A BA13B BA13C BA22C
BB11A BB11B BB11C BB15A
BB15B BB15C BE40C CA03
EA18